

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 31.12.97.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.07.99 Bulletin 99/26.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

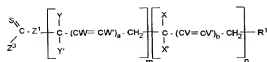
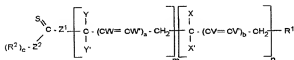
72 Inventeur(s) : CORPART PASCALE, ZARD SAMIR,
CHARMOT DOMINIQUE et BOUHADIR GHENWA.

73 Titulaire(s) :

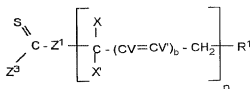
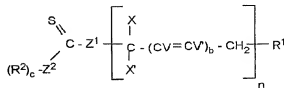
74 Mandataire(s) :

54 PROCÉDE DE SYNTHÈSE DE POLYMERES A BLOCS.

57 L'invention concerne un procédé de préparation, par
polymérisation radicalaire, de polymères à blocs de formule
générale (IA) ou (IB):



procédé dans lequel on met en contact:
- un monomère éthyléniquement insaturé de formule
CYY' (a = CW - CVW)_a = CH₂,
- un composé précurseur de formule générale (IIA) ou
(IIB):



- un initiateur de polymérisation radicalaire.



PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS

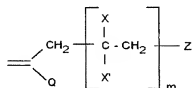
La présente invention concerne un nouveau procédé un procédé de polymérisation radicalaire donnant accès à des copolymères à blocs.

Les polymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique.

- 5 Ce type de polymérisation présente l'inconvénient de ne permettre la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène, et de requérir un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des contraintes de mise en oeuvre sévères.

- 10 La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante. Jusqu'à récemment, il n'existait pas de procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

- Depuis, de tels procédés ont été développés. Le document WO 96/15157 décrit, 15 par exemple, un procédé de polymérisation radicalaire dans lequel des polymères à blocs sont obtenus par mise en contact de monomères éthyléniquement insaturés avec un polymère précurseur de formule :



- 20 Bien que ce procédé soit de type radicalaire, cette polymérisation présente plusieurs inconvénients.

- Tout d'abord, ce procédé ne permet pas d'obtenir des polymères à blocs de toute nature ; ce procédé permet d'obtenir de bons résultats essentiellement avec des monomères de type méthacrylate d'alkyle. Cependant, lorsque l'on souhaite préparer des polymères à blocs comprenant des blocs à base de monomères monosubstitués du 25 type styrène ou acrylate de butyle, il est recommandé de chauffer à des températures élevées (e.g. 125°C dans les exemples 53 à 56 de WO 96/15157) , ce qui limite le champs d'application de l'invention puisqu'il sera alors nécessaire de travailler sous pression, quand le solvant est l'eau. D'autre part on observe la formation simultanée d'homopolymères d'où un produit final impur. Il n'est pas possible non plus d'obtenir de 30 polymères comprenant des blocs à base de monomères ester de vinyle.

En outre, lorsque les précurseurs de formule ci-dessus sont issus d'une synthèse mettant en oeuvre des complexes de cobalt, ceux-ci restent présents dans le polymère à blocs final. Ces polymères doivent donc être purifiés avant d'être utilisés.

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères à blocs.

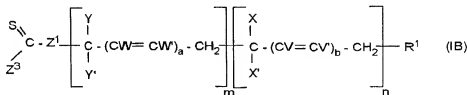
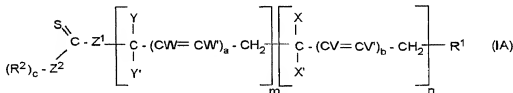
Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères à blocs à partir de tous types de monomères.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères à blocs ne contenant pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de copolymères à blocs, lesdits polymères étant fonctionnalisés en bout de chaîne.

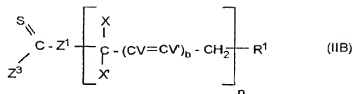
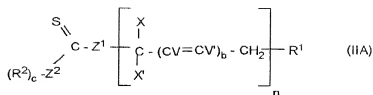
Dans ce but l'invention concerne un procédé de préparation, par polymérisation radicalaire, de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :



procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule CYY' ($= \text{CW} - \text{CW}'$)_a = CH₂,
- un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB)) :

3



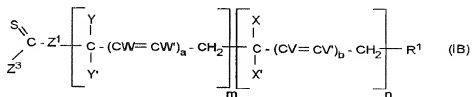
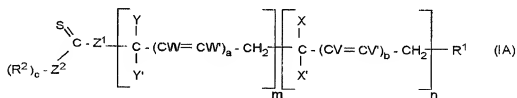
- un initiateur de polymérisation radicalaire.

- L'invention concerne également les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus
 5 par le procédé ci-dessus, et dont l'indice de polydispersité est d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

Enfin, l'invention est relative à des polymères de formules générales (IIA) ou (IIB) présentant un indice de polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

- D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la
 10 lecture de la description et des exemples.

L'invention concerne tout d'abord un procédé de préparation, par polymérisation radicalaire, de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :



- 15 dans laquelle :

- Z^1 = S ou P,
- Z^2 = C ou N,
- Z^3 = un radical phényle, alcène, ou alcyne,

- éventuellement substitué par un groupe alkyle ; acyle ; aryle ; alcène ou alcyne éventuellement substitué ; un cycle carboné éventuellement substitué, saturé, insaturé, ou aromatique ; un hétérocycle éventuellement substitué, saturé ou insaturé, ou aromatique ; des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR) ; carboxy (-COOH) ; acyloxy (-O₂CR) ; carbamoyle (-CONR₂) ; cyano (-CN) ; alkylcarbonyle ; alkylarylcarbonyle ; arylcarbonyle ; arylalkylcarbonyle ; phthalimido ; maleimido ; succinimido ; amidino ; guanidino ; hydroxy (-OH) ; amino (-NR₂) ; halogène ; allyle ; époxy ; alkoxy (-OR), S-alkyle ; S-aryle ; des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent :
- . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitués, ou
 - . un cycle (ii) carboné éventuellement substitué, saturé ou non, ou aromatique, ou
 - . un hétérocycle (iii) éventuellement substitué, saturé ou non,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués, des groupes : alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupement alkyle, ou un halogène,
- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène, ou un groupe R³, OR³, OCOR³, NHCOH, OH, NH₂, NHR³, N(R³)₂, H₂N⁺O⁻, (R³)₂N⁺O⁻, NHCOR³, CO₂H, CO₂R³, CN, CONH₂, CONHR³ ou CON(R³)₂, dans lesquels R³ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène, organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou

plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène, ou sulfonique,

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

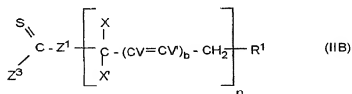
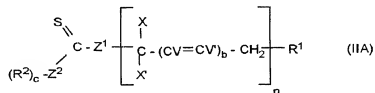
- c est égal à 2 lorsque Z^2 est N, et est égal à 3 lorsque Z^2 est C,

5 - m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (=CW - CW')_a = CH_2$,

10 - un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) :



- un initiateur de polymérisation radicalaire.

Le procédé consiste à mettre en contact un initiateur de polymérisation radicalaire,

15 un monomère éthyléniquement insaturé et un précurseur de formules générales (IIA) et (IIB).

De préférence, R^1 représente :

- un groupe de formule $CR^1R^2R^3$, dans laquelle :

. R^1 , R^2 et R^3 représentent des groupes (i), (ii), ou (iii) tels que définis ci-dessus.

20 ou

. $R^1 = R^2 = H$ et R^3 est un groupe aryl, alcène, ou alcyne,

ou

. un groupe $-CO-R^4$ dans lequel R^4 représente un groupe (i), (ii), ou (iii) tels que définis ci-dessus.

L'initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire,
- 5 l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl peroxyacétate, le t-butyl peroxybenzoate, le t-butyl peroxyoctoate, le t-butyl peroxyundécanoate, le t-butyl peroxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amyl peroxyphthalate, le t-butyl peroxyphthalate, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,
- 10 - les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-
- 15 diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,
- 20 - les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :
 - les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires, et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyde de zinc ou formaldéhyde sulfoxyde de sodium, et des sucres réducteurs,
 - les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en
 - 25 association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,
 - les persulfate de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

- La quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de
- 30 radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé (IIA) ou (IIB), de préférence 5 % en mole.

Comme monomère éthyléniquement insaturé, on utilise plus spécifiquement selon l'invention les monomères choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, et les nitriles vinyliques.

- 35 Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence C₁-C₈.
- Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate

d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes
5 de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- 10 - les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et
- 15 les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide, ou le vinylacétamide,
- 20 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire,
- 25 tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, la vinylpyrrolidone, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diisobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide. Il est de même possible d'utiliser
- 30 des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl-(diméthyl)aminopropyle.

Pour la préparation de composés précurseurs du type (IIA) ou (IIB) pour lesquels $X=H$ et $X'=NH_2$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturé les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide, ou le vinylacétamide, suivi
35 d'une hydrolyse à pH acide pour obtenir lesdits composés précurseurs (IIA) ou (IIB).

Ce composé précurseur (IIA) ou (IIB) pourra être utilisé pour la préparation de polymère à blocs du type (IA) ou (IB) respectivement, dans lesquels $Y=H$ et $Y'=NH_2$.

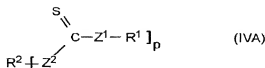
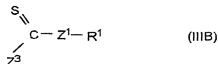
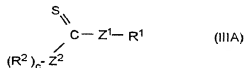
Pour la préparation de composés précurseurs du type (IIA) ou (IIB) pour lesquels $X=H$ et $X'=OH$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturé les esters vinyliques d'acide carboxylique comme par exemple l'acétate de vinyle, suivi d'une hydrolyse à pH acide ou basique pour obtenir lesdits composés précurseurs (IIA) ou (IIB).

Ce composé précurseur (IIA) ou (IIB) pourra être utiliser pour la préparation de polymère à blocs du type (IA) ou (IB) respectivement, dans lesquels $Y=H$ et $Y'=OH$.

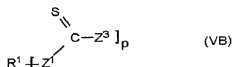
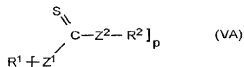
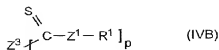
Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère à blocs. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Pour que le polymère de formule générale (IA) ou (IB) soit un polymère à blocs, le composé "précurseur" de formule générale (IIA) ou (IIB) doit être un polymère.

Ce polymère (IIA) et (IIB) peut être issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CXX'(=CV-CV')_b=CH_2$, par mise en contact dudit monomère avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB), (VA), ou (VB) :



9



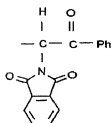
p étant compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

- 5 Lors de cette synthèse, les initiateurs de polymérisation radicalaire et les monomères éthyléniquement insaturés sont du type de ceux cités précédemment. Il est à noter que la quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB), (VA) ou (VB), et de préférence 5% en mole.
- 10 De préférence, on utilise les composés "précurseurs" de formule générale (IIA) et les composés de formule générale (IIIA), (IVA), ou (VA), pour lesquels Z¹ est un atome de soufre, Z² est un atome de carbone, ou bien on utilise les composés "précurseurs" de formule générale (IIB) et les composés de formule générale (IIIB), (IVB), ou (VB) pour lesquels Z¹ est un atome de soufre et Z³ est un radical phényle éventuellement
- 15 substitué.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les composés de formule (IIA) ou (IIB) et (IIIA) ou (IIIB), lorsque les conditions précédentes sont vérifiées et lorsque R¹ est un groupement choisi parmi les groupements :

benzyle





- et R² est un groupement méthyle, éthyle ou phényle.

Selon une variante préférée de l'invention, R¹ est le groupement :



- et R² est le groupement méthyle.

25 Selon une autre variante préférée de l'invention, R¹ est le groupement benzyle, et Z³ est un radical phényle.

Les composés de formule (IVA) pour lesquels R² est le groupe :



ou les composés de formule (IVB) pour lesquels Z³ est le groupe :



ou encore les composés de formule (VA) ou (VB) pour lesquels R¹ est le groupe :



sont également préférés.

- Les composés de formules générales (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB), (VA), et (VB) sont facilement accessibles. Ceux pour lesquels Z^1 est un atome de soufre et Z^2 est un atome de carbone, ou pour lesquels Z^1 est un atome de soufre et Z^3 est un radical phényle éventuellement substitué tel que défini précédemment, peuvent notamment être obtenus par réaction d'un sel alcalin du type (VIA) ou (VIB) :



avec un dérivé halogéné du type : $\text{R}^1 - \text{Hal}$,

- 10 M représentant le sodium, le potassium, ou le lithium, et Hal choisi parmi le Cl, Br, ou I.

Le procédé complet de synthèse, par polymérisation radicalaire, d'un polymère à blocs de formule générale (IA) ou (IB) selon l'invention peut donc consister à :

- (1) synthétiser un polymère par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV})_b = \text{CH}_2$, d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un composé de formule (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB), (VA), ou (VB),
- 15 (2) utiliser ce polymère obtenu en tant que "précurseur" de formule générale (IIA) ou (IIB) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CYY}' (= \text{CW} - \text{CW})_a = \text{CH}_2$ et un initiateur de polymérisation radicalaire.
- 20 Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.

Selon ce principe, l'invention concerne également un procédé de préparation de polymères multiblocs, dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé précédemment décrit en utilisant :

- 25 - des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- à la place du composé précurseur de formule (IIA) ou (IIB), le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère quadribloc, et ainsi de suite. De cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

- 30

Ainsi, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

5 Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

10 Les composés de formule (IVA), (IVB), (VA), et (VB) sont particulièrement intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composé, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir un copolymère à n blocs.

15 Ainsi, si p vaut 2, le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IVA), (IVB), (VA) ou (VB). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère M2. Un copolymère tribloc peut, lui-même, croître à chacun de ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère pentabloc est obtenu en seulement trois étapes.

20 Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou hyperbranchée.

La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. De préférence, elle est mise en oeuvre en émulsion.

De préférence, le procédé est mis en oeuvre de manière semi-continue.

25 La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés.

En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en polymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et polymère est comprise entre 50 et 99 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Par polymère, on entend soit le composé de formule (IA) ou (IB) pour la synthèse de copolymère à blocs, soit le composé de formule (IIA) ou (IIB) pour la 30 synthèse du polymère précurseur. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et de l'initiateur de polymérisation.

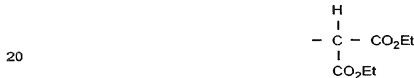
Le procédé selon l'invention présente l'avantage de conduire à des polymères à blocs de formule (IA) ou (IB) présentant un indice de polydispersité faible. Ces polymères présentent en général un indice de polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

- 5 L'invention concerne donc aussi les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Les polymères à blocs de formule (IA) pour lesquels Z^1 est un atome de soufre et Z^2 est un atome de carbone, ou de formule (IB) pour lesquels Z^1 est un atome de soufre et Z^3 est un radical phényle éventuellement substitué, et présentant un indice de
10 polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5, sont préférés.

On peut citer en particulier le polymère à blocs présentant un indice de polydispersité d'au plus 1,5, et répondant à la formule générale (IA) dans laquelle :

- $Z^1 = S$,
- $Z^2 = C$,
- 15 - R^2 est le groupement méthyle,
- R^1 est le groupement :



- $c = 3$,
- $a = b = 0$,
- 25 - $X = Y = H$,
- $X' = -\text{OCOCH}_3$,
- $Y' = -\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

ou répondant à la formule générale (IB) et présentant un indice de polydispersité d'au plus 1,5 dans laquelle :

- 30 - $Z^1 = S$,
- Z^3 = un radical phényle,
- R^1 est un radical benzyle,
- $c = 3$,
- $a = b = 0$,
- 35 - $X = Y = H$,
- $X' = -\text{OCOCH}_3$,
- $Y' = -\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

On peut citer également le polymère à blocs présentant un indice de polydispersité d'au plus 1,5, et répondant à la formule générale (IA) dans laquelle :

- $Z^1 = S$,
- $Z^2 = C$,
- 5 - R^2 est le groupement méthyle,
- R^1 est le groupement :



- $c = 3$,
- $a = b = 0$,
- 15 - $X = Y = H$,
- $X' = -\text{OCOCH}_3$,
- $Y' = -\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

ou répondant à la formule générale (IB) et présentant un indice de polydispersité d'au plus 1,5 dans laquelle :

- 20 - $Z^1 = S$,
- Z^3 est un radical phényle,
- R^1 est un radical benzyle,
- $c = 3$,
- $a = b = 0$,
- 25 - $X = Y = H$,
- $X' = -\text{OCOCH}_3$,
- $Y' = -\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Enfin, le procédé de synthèse des polymères précurseurs de formule (IIA) ou (IIB) permet également de synthétiser des polymères présentant un faible indice de polydispersité, et plus précisément un indice de polydispersité d'au plus 2, et de préférence d'au plus 1,5.

L'invention concerne donc les polymères de formule générale (IIA) ou (IIB) présentant un indice de polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

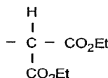
Sont préférés les composés de formule (IIA) dans laquelle Z^1 est un atome de soufre et Z^2 est un atome de carbone, ou de formule (IIB) dans laquelle Z^1 est un atome de soufre et Z^3 est un radical phényle éventuellement substitué, présentant un indice de polydispersité est d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

A titre d'exemple, on peut citer notamment :

• le composé répondant à la formule générale (IIA) présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, dans laquelle :

- 5
- $Z^1 = S$,
 - $Z^2 = C$,
 - R^2 est le groupement méthyle,
 - R^1 est le groupement :

10



15

- $c = 3$,
- $b = 0$,
- $X = H$,
- X' = un radical phényle,

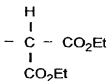
ou le composé répondant à la formule générale (IIB) présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, dans laquelle :

- 20
- $Z^1 = S$,
 - Z^3 = un radical phényle,
 - R^1 est le groupement benzyle,
 - $c = 3$,
 - $b = 0$,
 - $X = H$,
- 25
- X' = un radical phényle,

• le composé répondant à la formule générale (IIA) présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, dans laquelle :

- 30
- $Z^1 = S$,
 - $Z^2 = C$,
 - R^2 est le groupement méthyle,
 - R^1 est le groupement :

35



- $c = 3$,
- $b = 0$,

- X = H,
- X' = - CO₂CH₃,

ou le composé répondant à la formule générale (IIB) présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, dans laquelle :

- 5
- Z¹ = S,
 - Z³ = un radical phényle,
 - R¹ est le groupement benzyle,
 - c = 3,
 - b = 0,
- 10
- X = H,
 - X' = - CO₂CH₃,

· le composé répondant à la formule générale (IIA) présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, dans laquelle :

- 15
- Z¹ = S,
 - Z² = C,
 - R² est le groupement méthyle,
 - R¹ est le groupement :



- c = 3,
 - b = 0,
- 25
- X = H,
 - X' = - OCOCH₃,

ou le composé répondant à la formule générale (IIB) présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, dans laquelle :

- 30
- Z¹ = S,
 - Z³ = un radical phényle,
 - R¹ est le groupement benzyle,
 - c = 3,
 - b = 0,
 - X = H,
- 35
- X' = - OCOCH₃,

le composé répondant à la formule générale (IIA) présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, dans laquelle :

- $Z^1 = S$,
- $Z^2 = C$,
- 5 - R^2 est le groupement méthyle,
- R^1 est le groupement :



- $c = 3$,
- $b = 0$,
- $X = H$,
- 15 - $X' = -\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$,

ou le composé répondant à la formule générale (IIB) présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, dans laquelle :

- $Z^1 = S$,
- Z^3 = un radical phényle,
- 20 - R^1 est le groupement benzyle,
- $c = 3$,
- $b = 0$,
- $X = H$,
- $X' = -\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

- 25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES 1

SYNTHÈSE DE PRECURSEURS DE FORMULE (IIIA)

Exemple 1.1 :

30 Synthèse du tertibutyle dithiopivalate de sodium

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, et sous atmosphère inerte d'Argon, mettre 3,31 g (136 mmol) de magnésium activé au préalable dans 50 ml d'éther fraîchement distillé. 4 ml d'une solution de chlorure de tertibutyle (11,02 ml ; 100 mmol) dans 10 ml d'éther sont ajoutés au moyen de l'ampoule à brome.

La solution est portée à reflux d'éther pendant quelques minutes. Ensuite le reflux est maintenu par addition goutte à goutte, pendant environ 1 heure, de la solution de chlorure de tertiobutyle.

La solution grise ainsi obtenue est portée à -30°C . Un mélange de sulfure de carbone (6 ml ; 100 mmol) et de bromure cuivreux (1,33 g ; 9 mmol) dans le THF (10 ml) est ajouté goutte à goutte, une couleur orange foncée apparaît. Laisser monter la température jusqu'à 0°C sous agitation. Ensuite 100 ml d'eau glacée sont ajoutées. Après extraction, la phase aqueuse est lavée à l'éther (3 x 100 ml). Elle est portée ensuite à 0°C , et une solution d'acide chlorhydrique à 50 % est ajoutée. La phase organique est extraite à l'éther. Elle est ensuite refroidie et une solution d'hydroxyde de sodium 2N est ajoutée jusqu'à un pH voisin de 10.

La phase aqueuse est séchée et le résidu obtenu est mis dans l'acétone (200 ml). Après filtration le sel de dithiocarboxylate est obtenu sous la forme d'un sel orange ($m=6,25$ g ; rendement = 40 %).

15 Synthèse du dithiopicvalate de diéthyle malonyl (de formule générale IIIA)

A une solution du sel obtenu précédemment préparé (1,09 g ; 64 mmol) dans l'acétone (80 ml) est additionné goutte à goutte et à 0°C , une solution de chlorure de malonate (0,70 ml ; 43 mmol) dans l'acétone (2 ml). Après retour à température ambiante le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures. Les solvant est ensuite évaporé et le résidu organique est repris à l'éther et lavé à l'eau et ensuite à une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 . Le produit voulu est obtenu sous forme d'un liquide jaune orangé ($m=0,63$ g ; rendement=50 %) après purification sur gel de silice (éluant : pentane / éther : 92 / 8).

RMN ^1H (CDCl_3 - 300 MHz) : 1,29 (t, 6H, $J = 7,3$ Hz, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 1,49 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$)
 4,26 (q, 4H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 5,42 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 - 250 MHz) : 14,06 ($-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 31,59 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-$)
 52,36 ($-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 57,50 ($-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)
 62,87 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-$)
 165,21 ($-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 246,29 (SCS)

SYNTHESE DE PRECURSEURS DE FORMULE (IIIB)**Exemple 1.2 : Synthèse du dithiobenzoate de benzyle (de formule générale IIIB)**

A une solution de phényl lithium, préparée à partir de lithium (0,40 g ; 57,6 mmol) et de bromobenzène (4,86 g ; 31 mmol), dans l'éther sec (80 ml), on ajoute du disulfure de carbone (4,56 g ; 60 mmol). Le mélange est agité pendant 5 minutes à 25°C sous argon.

A cette solution on ajoute du bromure de benzyle (4,96 g ; 40 mmol). On observe immédiatement la formation d'un sel insoluble (NaBr). Le milieu réactionnel est versé dans l'eau et extrait à l'éther de pétrole, puis séché sur sulfate de sodium. Après évaporation sous vide, le mélange obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant éther de pétrole). Le produit est isolé après évaporation sous vide sous forme d'une huile épaisse rouge vif (m=3,70 g ; rendement=38%).

RMN ¹H (CDCl₃ - 300 MHz) : 8,32-7,96 (m, 2H)
7,48-7,17 (m, 8H)
4,56 (s, 2H)

RMN ¹³C (CDCl₃ - 250 MHz) : 227,6 ; 144,7 ; 135 ; 132,5 ; 129,7 ; 129,4 ; 128,8 ; 128,4 ; 127,8 ; 126,9 ; 126,3 ; 42,3

EXEMPLES 2**SYNTHESE DE PRECURSEURS (HOMOPOLYMERES) DE FORMULE (IIA)****20 Exemple 2.1 : Homopolymère de styrène**

Dans un ballon de 10 ml sont introduites 1 mmol de dithiopivalate de diéthyle malonyle (0,292 g) et 40 mmol de styrène (4,16 g). La température est portée à 90°C et 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle (8,52 mg) sont ajoutées. La polymérisation dure 15 heures au cours desquelles sont rajoutées toutes les deux heures 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle.

Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol et analysé en Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) ; conditions : éluant THF , masses moléculaires en nombre Mn, masses moléculaires en poids Mw, données en équivalent polystyrène ; Ip =Mw/Mn (voir tableau 1).

30 Exemple 2.2 : Homopolymère d'acrylate de méthyle

Dans un ballon de 10 ml sont introduites 1 mmol de dithiopivalate de diéthyle malonyle (0,292 g) et 40 mmol d'acrylate de méthyle (AMe) (3,44 g). La température est portée à 80°C et 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle (8,52 mg) sont ajoutées. La polymérisation dure 12 heures au cours desquelles sont rajoutées toutes les deux heures 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide poussé des traces de monomères, et analysé en GPC (voir tableau 1).

Exemple 2.3 : Homopolymère d'acétate de vinyle

- 5 Dans un ballon de 10 ml sont introduites 1 mmol de dithiopivalate de diéthyle malonyle (0,292 g) et 40 mmol d'acétate de vinyle (AVM) (3,44 g). La température est portée à 80°C et 0,18 mmol de peroxyde de lauroyle (0,075 g) sont ajoutées. La polymérisation dure 6 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide poussé des traces de monomères, et analysé en GPC (voir tableau 1).

10 Exemple 2.4 : Homopolymère d'acrylate de tertiobutyle

Dans un ballon de 10 ml sont introduites 1 mmol de dithiopivalate de diéthyle malonyle (0,292 g) et 40 mmol d'acrylate de tertiobutyle (AtBu) (5,12 g). La température est portée à 80°C et 0,12 mmol de peroxyde de lauroyle (51,1 mg) sont ajoutées. La polymérisation dure 6 heures.

- 15 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide poussé des traces de monomères et analysé en GPC (voir tableau 1).

Exemple 2.5 : Homopolymère de styrène par polymérisation en émulsion

Dans un réacteur de 1,5 l sont introduits 0,2 g de bicarbonate de sodium, 10 g de laurylsulfate de sodium et 525 g d'eau. La température est augmentée jusqu'à 70°C.

- 20 Une solution comprenant 5 g de styrène et 3 g de dithiopivalate de diéthyle malonyle est alors ajoutée. La température est augmentée jusqu'à 85°C et une solution aqueuse de persulfate d'ammonium (1,6 g d'eau et 0,8 g de persulfate) est introduite dans le réacteur. Une addition continue de styrène sur 4 heures est alors mise en place (195 g de styrène). La température est maintenue à 85°C pendant encore deux heures
- 25 après la fin d'alimentation en styrène. Des échantillons sont prélevés en cours de réactions, coagulés et analysés en GPC : les masses en nombre M_n croissent linéairement avec le taux de conversion du monomère en polymère, ce qui témoigne du caractère contrôle de la croissance des chaînes.

- 30 Le polymère final présente un indice de polydispersité, I_p , largement inférieur à 1,5 (voir tableau 1).

SYNTHESE DE PRECURSEURS (HOMOPOLYMERES) DE FORMULE (IIB)

Exemple 2.6 : Homopolymère d'acétate de vinyle

Dans un ballon de 10 ml sont introduites 1 mmol phényldithioester de benzyle (0,244 g) et 40 mmol d'acétate de vinyle (AVM) (3,44 g). La température est portée à

80°C et 0,18 mmol de peroxyde de lauroyle (0,075 g) sont ajoutées. La polymérisation dure 6 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide poussé des traces de monomères, et analysé en GPC.

5

TABLEAU 1

Exemples	Monomère	Mn (g/mole)	Ip
2.1	styrène	3600	1,2
2.2	AMe	4700	1,1
2.3	AVM	3700	1,2
2.4	AtBu	5300	1,2
2.5	Styrène	17300	1,2
2.6	AVM	3600	1,3

Tous les homopolymères de formule générale (IIA ou (IIB), présentent un indice de polydispersité inférieure à 1,5, et ce indépendamment de la valeur de Mn.

EXEMPLE 3

SYNTHESE DE COPOLYMERE A BLOCS DE FORMULE (IA)

10 Exemple 3.1 : Copolymère à blocs p(AVM-b-AEt)

Dans un ballon sont introduits 1,67 g (1 équivalent molaire) de l'homopolymère d'acétate de vinyle (AVM) issu de l'exemple 2.3, et 1,89 g d'acrylate d'éthyle (AEt) (40 équivalents molaires). La température est portée à 80°C et 0,12 mmol de peroxyde de lauroyle (51,1 mg) sont ajoutés. La polymérisation dure 6 heures.

15 Le copolymère est récupéré par évaporation sous vide poussé des traces de monomères, et analysé en GPC.

Exemple 3.2 : Copolymère à blocs p(AVM-b-AtBu)

L'exemple précédent 3.1 est répété en substituant 1,89 g d'acrylate d'éthyle par 2,42 g d'acrylate de tertiaire butyle (AtBu).

20 SYNTHESE DE COPOLYMERE A BLOCS DE FORMULE (IIB)

Exemple 3.3 : Copolymère à blocs p(AVM-b-AEt)

Dans un ballon sont introduits 1,67 g (1 équivalent molaire) de l'homopolymère d'acétate de vinyle (AVM) issu de l'exemple 2.6, et 1,89 g d'acrylate d'éthyle (AEt) (40 équivalents molaires). La température est portée à 80°C et 0,12 mmol de peroxyde de lauroyle (51,1 mg) sont ajoutés. La polymérisation dure 6 heures.

25

Le copolymère est récupéré par évaporation sous vide poussé des traces de monomères, et analysé en GPC (voir tableau 2).

TABLEAU 2

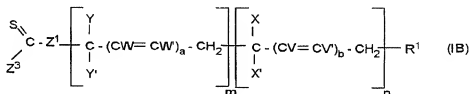
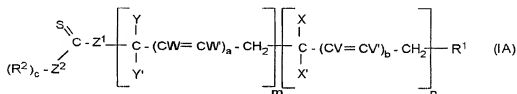
Exemples	Monomères		Mn (g/mole)	Ip
	M1	M2		
Ex. 3.1	AVM	AEt	8000	1,3
Ex. 3.2	AVM	AtBu	8500	1,25
Ex. 3.3	AVM	AET	7800	1,25

- 5 Les indices de polydispersité pour ces copolymères à blocs p(AVM-b-AEt) et p(AVM-b-AtBu) sont bien inférieurs à 1,5.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation, par polymérisation radicalaire, de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :

5



dans laquelle :

10

- $Z^1 = \text{S}$ ou P ,

- $Z^2 = \text{C}$ ou N ,

- $Z^3 =$ un radical phényle, alcène, ou alcyne,

éventuellement substitué par un groupe alkyle ; acyle ; aryle ; alcène ou alcyne

15

éventuellement substitué ; un cycle carboné éventuellement substitué, saturé,

insaturé, ou aromatique ; un hétérocycle éventuellement substitué, saturé ou

insaturé ; des groupes alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl ($-\text{COOR}$) ; carboxy

($-\text{COOH}$) ; acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$) ; carbamoyle ($-\text{CONR}_2$) ; cyano ($-\text{CN}$) ; alkylcarbonyle ;

alkylarylcarbonyle ; arylcarbonyle ; arylalkylcarbonyle ; phthalimido ; maléimido ;

succinimido ; amidino ; guanidino ; hydroxy ($-\text{OH}$) ; amino ($-\text{NR}_2$) ; halogène ;

20

allyle ; époxy ; alkoxy ($-\text{OR}$) ; S-alkyle ; S-aryle ; des groupes présentant un

caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques,

les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP),

les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

- R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent :

25

. un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitués,
ou

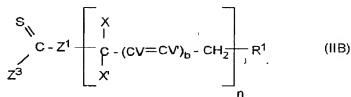
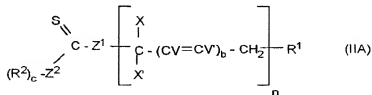
. un cycle (ii) carboné éventuellement substitué, saturé ou non, ou aromatique,
ou

. un hétérocycle (iii) éventuellement substitué, saturé ou non,

30

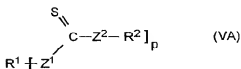
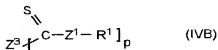
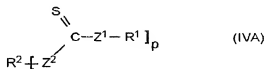
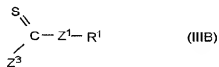
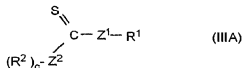
ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes
phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués, des groupes :

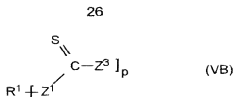
- alkoxycarbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcabonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 5 R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- 10 - V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupement alkyle, ou un halogène,
- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène, ou un groupe R³, OR³, OCOR³, NHCOH, OH, NH₂, NHR³, N(R³)₂, H₂N⁺O⁻, (R³)₂N⁺O⁻, NHCOR³, CO₂H, CO₂R³, CN, CONH₂, CONHR³ ou CON(R³)₂, dans
- 15 lesquels R³ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène, organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène, ou sulfonique,
- 20 - a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,
- c est égal à 2 lorsque Z² est N, et est égal à 3 lorsque Z² est C,
- m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,
- 25 procédé dans lequel on met en contact :
- un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CYY' (= CW - CW')_a = CH₂,
- un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) :



- un initiateur de polymérisation radicalaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques d'acide carboxylique, les amides de la vinylamine, les amides des acides carboxyliques insaturés, et les nitriles vinyliques.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) est un polymère, et en ce que ledit polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule :
- $CX' (= CV - CV')_b = CH_2$ au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire, et un composé de formule générale (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB), (VA), ou (VB) :





Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^1 , R^2 , R^3 , V , V' , W , W' , et b sont tels que définis précédemment, et p est compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

5

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z^1 est un atome de soufre, Z^2 est un atome de carbone.

10

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z^1 est un atome de soufre, Z^3 est un radical phényle éventuellement substitué.

6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que R^1 est un groupement choisi parmi les groupements :

benzyle

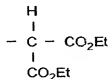
15



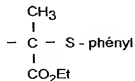
20



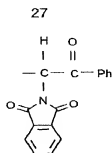
25



30

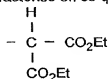


35



- et R^2 est un groupement méthyle, éthyle ou phényle.

- 5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que R^1 est le groupement :



10

- et R^2 est le groupement méthyle.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que R^1 est le groupement benzyle, et Z^3 est un radical phényle.

15

9. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et

20

- à la place du composé précurseur de formule (IIA) ou (IIB) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

10. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou 9.

25

11. Polymère à blocs selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

30

12. Polymère à blocs de formule générale (IA) ou (IB), caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5, lorsque dans la formule (IA) Z^1 est un atome de soufre et Z^2 est un atome de carbone, ou dans la formule (IB) Z^1 est un atome de soufre et Z^3 est un radical phényle éventuellement substitué.

13. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5, et répondant à la formule générale (IA) dans laquelle :

- 5
- $Z^1 = S$,
 - $Z^2 = C$,
 - R^2 est le groupement méthyle,
 - R^1 est le groupement :



- $c = 3$,
- $a = b = 0$,
- $X = Y = H$,
- $X' = -\text{OCOCH}_3$,
- $Y' = -\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

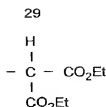
ou répondant à la formule générale (IB) et présentant un indice de polydispersité d'au plus 1,5 dans laquelle :

- 20
- $Z^1 = S$,
 - $Z^3 = \text{un radical phényle}$,
 - R^1 est un radical benzyle,
 - $c = 3$,
 - $a = b = 0$,
 - $X = Y = H$,
 - $X' = -\text{OCOCH}_3$,
 - $Y' = -\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
- 25

30

14. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5, et répondant à la formule générale (IA) dans laquelle :

- 35
- $Z^1 = S$,
 - $Z^2 = C$,
 - R^2 est le groupement méthyle,
 - R^1 est le groupement :



5

- c = 3,
- a = b = 0,
- X = Y = H,
- X' = - OCOCH₃,
- Y' = - CO₂C(CH₃)₃

10

ou répondant à la formule générale (IB) et présentant un indice de polydispersité d'au plus 1,5 dans laquelle :

- Z¹ = S,
- Z³ = un radical phényle,
- R¹ est un radical benzyle,
- c = 3,
- a = b = 0,
- X = Y = H,
- X' = - OCOCH₃,
- Y' = - CO₂C(CH₃)₃

15

20

15. Composé de formule générale (IIA) ou (IIB), caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

25

16. Composé de formule générale (IIA) ou (IIB), caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5, lorsque dans la formule (IIA) Z¹ est un atome de soufre et Z² est un atome de carbone, ou dans la formule (IIB) Z¹ est un atome de soufre et Z³ est un radical phényle éventuellement substitué.

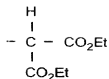
30

17. Composé de formule générale (IIA) et (IIB) caractérisé en ce que le composé présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, répond à la formule générale (IIA) dans laquelle :

- Z¹ = S,
- Z² = C,
- R² est le groupement méthyle,
- R¹ est le groupement :

35

30



5

- c = 3,
- b = 0,
- X = H,
- X' = un radical phényle,

10 ou le composé présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, répond à la formule générale (IIB) dans laquelle :

- Z¹ = S,
- Z³ = un radical phényle,
- R¹ est le groupement benzyle,

15

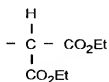
- c = 3,
- b = 0,
- X = H,
- X' = un radical phényle,

20 18. Composé de formule générale (IIA) et (IIB) caractérisé en ce que le composé présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, répond à la formule générale (IIA) dans laquelle :

- Z¹ = S,
- Z² = C,
- R² est le groupement méthyle,

25

- R¹ est le groupement :



30

- c = 3,
- b = 0,
- X = H,
- X' = -CO₂CH₃,

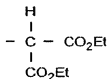
35 ou le composé présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, répond à la formule générale (IIB) dans laquelle :

- Z¹ = S,
- Z³ = un radical phényle,
- R¹ est le groupement benzyle,

- $c = 3$,
- $b = 0$,
- $X = H$,
- $X' = -CO_2CH_3$.

5 19. Composé de formule générale (IIA) et (IIB) caractérisé en ce que le composé présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, répond à la formule générale (IIA) dans laquelle :

- $Z^1 = S$,
- $Z^2 = C$,
- 10 - R^2 est le groupement méthyle,
- R^1 est le groupement :



- 15 - $c = 3$,
- $b = 0$,
- $X = H$,
- 20 - $X' = -OCOCH_3$,

ou le composé présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, répond à la formule générale (IIB) dans laquelle :

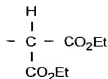
- $Z^1 = S$,
- Z^3 est un radical phényle,
- 25 - R^1 est le groupement benzyle,
- $c = 3$,
- $b = 0$,
- $X = H$,
- $X' = -OCOCH_3$,

30 20. Composé de formule générale (IIA) et (IIB) caractérisé en ce que le composé présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, répond à la formule générale (IIA) dans laquelle :

- $Z^1 = S$,
- $Z^2 = C$,
- 35 - R^2 est le groupement méthyle,
- R^1 est le groupement :

32

5



- c = 3,
- b = 0,
- X = H,
- 10 - X' = - CO₂C(CH₃)₃.

ou le composé présentant un indice de polydispersibilité d'au plus 1,5, répond à la formule générale (IIB) dans laquelle :

- Z¹ = S,
- Z³ = un radical phényle,
- 15 - R¹ est le groupement benzyle,
- c = 3,
- b = 0,
- X = H,
- X' = - CO₂C(CH₃)₃.

20

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552813
FR 9716779

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	WO 96 15157 A (DU PONT ;COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 mai 1996 * le document en entier *	1-20
Y	WO 95 12568 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ;RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU);) 11 mai 1995 * le document en entier *	1-20
Y	WO 97 09400 A (RHONE POULENC CHIMIE ;CORPART PASCALE (FR); CHARMOT DOMINIQUE (FR)) 13 mars 1997 * page 4, ligne 20 - page 5, ligne 2; exemples 1-3 *	1-20
A	US 5 677 388 A (KOSTER ROBERT A ET AL) 14 octobre 1997 * colonne 3, ligne 4 - colonne 4, ligne 10 *	1-20
A	EP 0 685 501 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 décembre 1995 * page 2, ligne 34 - page 3, ligne 46; revendications 1,2 *	1-20
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 mai 1998		Hammond, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non sortie P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 150 (02.82) (P/MC/3)